Zur Kenntnis des Cumaranons

und

über ein neues O-haltiges Ringsystem.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ernst Barthelmes

aus **Wolfratshausen.**

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1911.

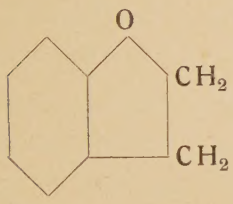
Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Meinen lieben Eltern

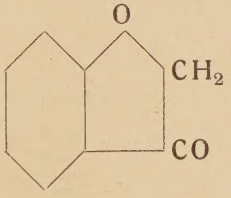
in Dankbarkeit gewidmet.

I. Theoretischer Teil.

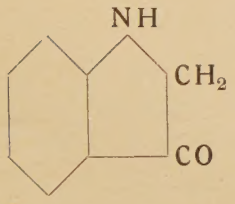
Unter den Derivaten des Cumarans (a) ist das Cumaranon oder β-Ketocumaran (b) von besonderer Bedeutung. Es ist dem Indoxyl (c) und dem Oxythionaphten (d) vergleichbar.



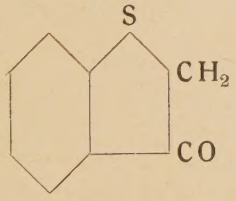
a.



b.



c.



d.

Friedlaender und Neudoerfer[1]) haben es zuerst dargestellt, indem sie Acetyloxyacetophenon-

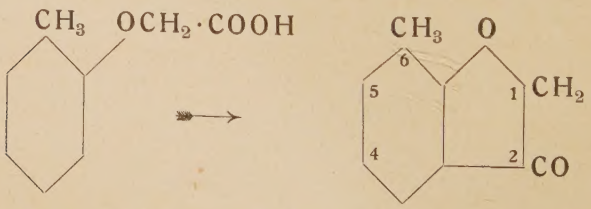
[1]) Ber. XXX (1897), 1077.

bromid durch Kochen mit Wasser und Kreide in Ketocumaranon überführten. Die Ausbeute war sehr gering. Stoermer[1]) gelang es, das Cumaranon darzustellen, indem er auf Phenoxylessigsäure

$$C_6H_5O — CH_2 — COOH$$

Phosphorpentoxyd als wasserentziehendes Mittel einwirken ließ. Bartsch[2]) erhielt nach dieser Methode Ausbeuten bis zu 8 %. Dieses Cumaranon zeigte sich vollkommen identisch mit dem von Friedlaender hergestellten Ketocumaran, was aus seinem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, auch aus der Analyse und dem Schmelzpunkt hervorging. Als Keton gab es mit Hydroxylamin und Semicarbazid gut kristallisierende Verbindungen, nämlich Oxim und Semicarbazon.

Analog der Bildung des Cumaranons aus Phenoxylessigsäure stellte Bartsch[3]) aus den drei isomeren Methylphenoxylessigsäuren, den Kresoxylessigsäuren, die drei Methylcumaranone dar. So aus der o-Kresoxylessigsäure das 6-Methylcumaranon

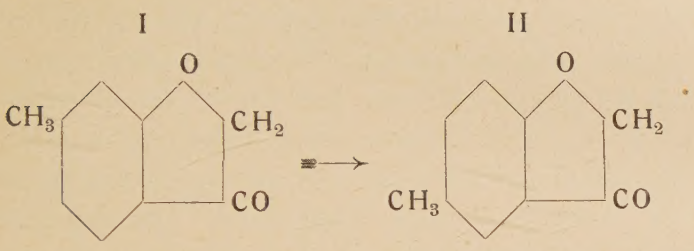


[1]) Ber. XXX (1897), 1712.

[2]) Inaugural-Dissert., Rostock 1900.

[3]) Inaugural-Dissert., Rostock 1900.

in Form weißer Nädelchen vom Schmelzpunkt 102°; aus der m-Kresoxylessigsäure das 5-Methyl-cumaranon (I)



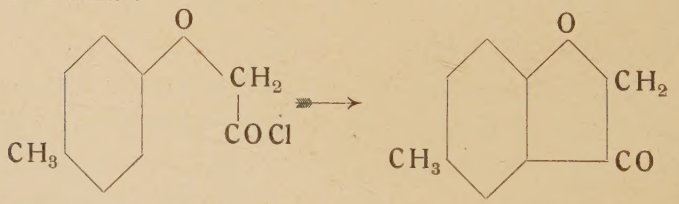
in Form eines schwach gelb gefärbten Oeles, das bei 15 mm Druck zwischen 106°—112° überging und schließlich aus der p-Kresoxylessigsäure das 4-Methyl-cumaranon (II) ebenfalls als hellgelbes Oel, das bei 20 mm Druck zwischen 95°—102° überging.

Die Methylcumaranone sind gleich dem Cumaranon mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und geben beim Kochen mit Fehlingscher Lösung Rotfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure und Natronlauge lösen es mit tiefroter Farbe.

Während nun Bartsch das 4-Methylcumaranon als gelbes Oel beschreibt, hat es Auwers[1]) aus dem o-Chloraceto-p-kresol durch Salzsäureabspaltung mittels Soda in Form weißer Kriställchen vom Schmelzpunkt 51°—52° erhalten. Auf Veranlassung des Herrn Professor Stoermer wiederholte ich deshalb die Darstellung des 4-Methylcumaranons nach den Angaben von Bartsch und erhielt hierbei dasselbe gleich Auwers kristallinisch vom Schmelzpunkt 52°. Ich schreibe dies

[1]) Ber. XXXXI (1908), 4234.

mehr einem Zufall zu, denn die geringsten Spuren Benzol, das bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die p-Kresoxylessigsäure als Lösungsmittel benutzt wird, halten das 4-Methylcumaranon ölig und sind so gut wie nicht zu entfernen. Denn auf dieselbe Weise wie Atenstaedt[1]) aus dem Chlorid der Phenoxylessigsäure durch intramolekulare Abspaltung von Halogenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels Cumaranon in Ausbeuten von 15 % erzielte, so versuchte ich auf dieselbe Weise das 4-Methylcumaranon aus dem Chlorid der p-Kresoxylessigsäure in besserer Ausbeute zu erhalten:

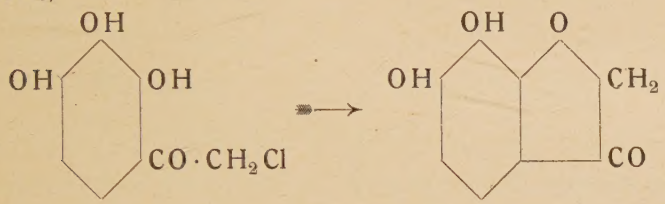


Hierbei erhielt ich bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel das 4-Methylcumaranon stets ölig, wenn auch in besserer Ausbeute wie bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, aus dem ich aber andererseits das 4-Methylcumaranon stets in Form herrlicher weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 52° erhielt. Der Schmelzpunkt des sowohl aus dem öligen wie aus dem kristallinischen Cumaranon erhaltenen Oxims war derselbe. Er lag bei 144°—145°.

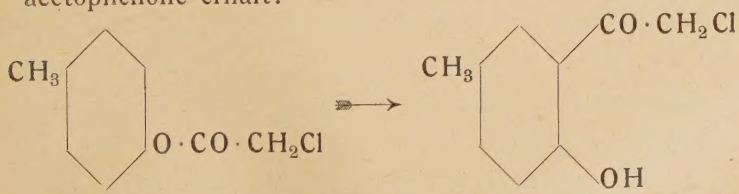
Inzwischen veröffentlichte Fries[2]) eine bequeme

[1]) Inaugural-Dissert., Rostock 1901.
[2]) Ber. XXXXI (1908), 4271.

Darstellungsweise von Homologen und Substitutionsprodukten des Cumaranons, die den Substituenten in Parastellung zum Sauerstoff enthalten. Wie nämlich Nencki[1]) aus dem Gallochloracetophenon unter Abspaltung von Salzsäure ein Dioxycumaranon erhalten hatte,



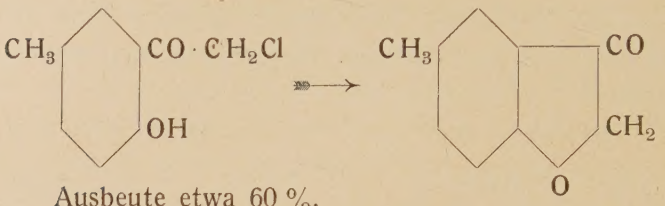
so gelang es Fries allgemein aus o-Oxychloracetoverbindungen Cumaranone darzustellen. Er gewann diese Chloracetophenone aus den Chloracetaten von Phenolen, deren paraständiger Wasserstoff durch eine Methylgruppe oder einen anderen Substituenten ersetzt ist. Die Chloracetate erhielt er durch Einwirken der erforderlichen Menge Chloracetylchlorid in der Hitze auf Phenole. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid wandert dann die Chloracetylgruppe in den Kern und zwar, da die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist, in die Orthostellung, wodurch man o-Oxychloracetophenone erhält:



Die Ausbeute beträgt etwa 90 %.

[1]) Ber. XXIX (1896), 238.

Diese Chloracetoverbindungen lassen sich durch Abspaltung von Salzsäure mittels Natriumacetat in alkoholischer Lösung leicht in Cumaranone überführen.



Ausbeute etwa 60 %.

Später gelang es Fries und Pfaffendorf[1]) auf dieselbe Weise Cumaranon, wenn auch in geringerer Ausbeute, darzustellen. Läßt man nämlich auf Phenolchloracetat in der Hitze Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich neben 30 % o-Oxyacetophenon etwa 70 % p-Oxyacetophenon. Erstere Verbindung kann man mit überhitztem Wasserdampf übertreiben und dann in der erwähnten Weise auf Cumaranon verarbeiten, während das p-Oxyacetophenon zurückbleibt. Das erhaltene Cumaranon zeigt gleich dem von Stoermer und Bartsch aus der Phenoxylessigsäure und dem von Stoermer und Atenstaedt aus dem Phenoxylacetylchlorid erhaltenen den Schmelzpunkt 101°—102°. Das zu den folgenden Versuchen nötige Methylcumaranon und Cumaranon stellte ich nach der Friesschen Methode dar und zwar benutzte ich in erster Linie wegen seiner besseren Zugänglichkeit das 4-Methylcumaranon.

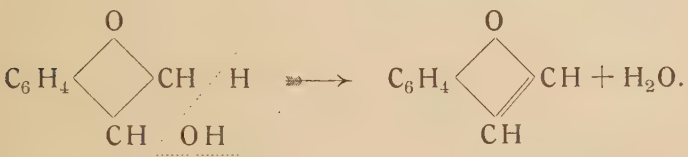
Wilhelm König[2]) hatte versucht durch Ein-

[1]) Ber. XXXXIII (1910), 214.

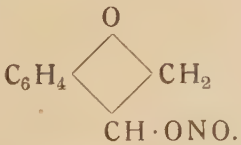
[2]) Inaugural-Dissert., Rostock 1905.

wirkung von salpetriger Säure auf das 2-Cumaranamin (Amidohydrocumaron) zum 2-Cumaranol zu gelangen,

erhielt aber bei allen Versuchen stets Cumaron als Endprodukt, das sich aus intermediär gebildetem Cumaranol durch Wasserabspaltung gebildet haben mußte:



Bei einem Versuche erhielt er als Zwischenprodukt einen Körper, der in seinem Verhalten und in seinen Analysenzahlen auf den Salpetrigsäureester des 2-Cumaranols deutete:



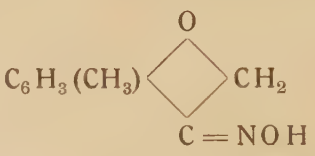
Aber alle Versuche diesen Ester zu verseifen mißlangen, indem stets Cumaron als Endprodukt nachgewiesen wurde.

Nur zweimal gelang es ihm, durch Auflösen des Esters vom Schmelzpunkt 65° in kalter Natronlauge, worin er sich in reinem Zustande farblos löst, sofortiges Uebersäuern mit Salzsäure und Ausäthern einen bei 71° resp. 77° schmelzenden Körper zu erhalten. Derselbe

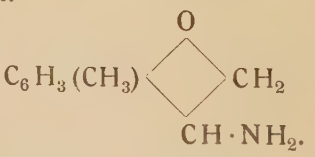
enthielt keinen Stickstoff mehr und lieferte mit Wasserdämpfen destilliert Cumaron. Eine Analyse dieses Körpers konnte er nicht mehr anfertigen, da der Körper schon beim Aufbewahren im Exsikkator auf einem Tonteller nach ganz kurzer Zeit verschmierte.

Ich wiederholte nun des öfteren dieselben Versuche mit dem 4-Methylcumaranon aufs sorgfältigste und mußte dann zu dem 4-Methyl-2-Cumaranol gelangen.

Ich stellte zu diesem Zwecke zunächst aus dem 4-Methylcumaranon mittels Hydroxylaminchlorhydrat das Oxim dar:



und aus diesem nach dem von Goldschmidt[1]) angegebenen Verfahren, durch Reduktion mittels Natriumamalgam in essigsaurer Lösung das 4-Methyl-2-Cumaranamin.

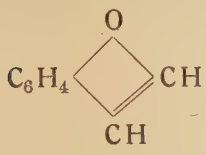


Bemerkenswert ist das salzsaure Salz der Base, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amins, das sich beim Erhitzen entsprechend dem von Kipping[2]) dargestellten α-Amidohydrinden (Hydrindamin) — das Cumaron (a) und

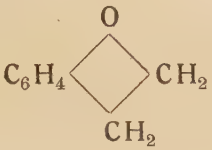
[1]) Ber. XIX (1886), 2332.

[2]) C. 1900, I. 770.

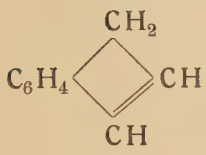
Hydrocumaron (b) unterscheiden sich von dem Inden (c) und den Hydrinden (d) nur durch Ersatz der einen Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom. —



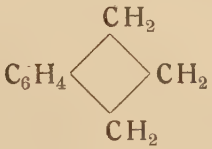
a.



b.

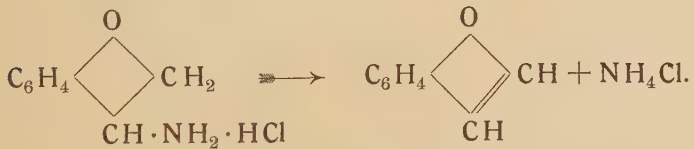


c.

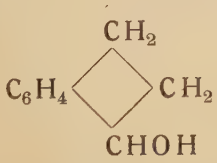


d.

verhält. Wie dieses beim Erhitzen in Inden und Ammoniumchlorid zerfällt, so zerfällt jenes dabei in Cumaron und Ammoniumchlorid:



Darnach konnte man erwarten, daß dem von Wislicenus und A. Koenig[1]) durch Einwirkung von Nitrit auf Hydrindamin erhaltenen Oxyhydrinden

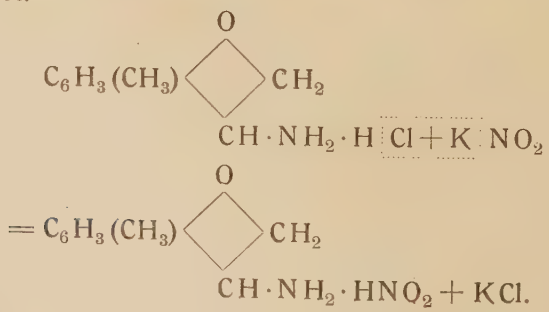


hier das 4-Methyl-2-Cumaranol (4-Methyl-2-Oxyhydrocumaron) entsprechen müßte.

---

[1]) Ber. XXVI (1891), Ref. 709.

Zu seiner Darstellung wurde daher in der üblichen Weise das 4-Methylcumaranaminchlorhydrat mit Nitrit in wässeriger Lösung erwärmt. Aber schon bei gelindem Erwärmen wurde hierbei 4-Methylcumaron abgespalten, das ausgeäthert leicht identifiziert werden konnte. Bei einem weiteren Versuche ohne Erwärmen zum Ziel zu kommen, wurde eine möglichst konzentrierte Lösung der salzsauren Base mit einer solchen von Nitrit unter Eiskühlung versetzt. Hierbei schied sich ein glänzender Nadelbrei aus, der den ganzen Gefäßinhalt zum Erstarren brachte, auf Zusatz von Wasser aber glatt löste. Es hatte sich das Nitrit der freien Base gebildet.



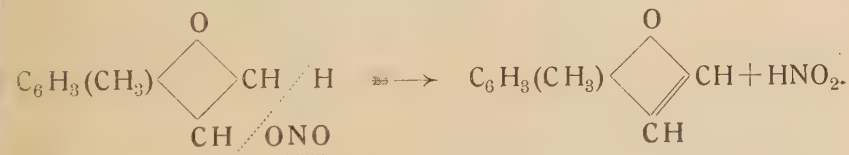
Bamberger[1]) hat bei der Darstellung der Naphtylcarbinole = Naphtobenzylalkohole aus den entsprechenden Aminen denselben Fall beobachtet, daß sich das Nitrit der Base gebildet hatte:

$$C_{10}H_7 \cdot CH_2NH_2HCl + KNO_2$$
$$= C_{10}H_7CH_2NH_2HNO_2 + KCl.$$

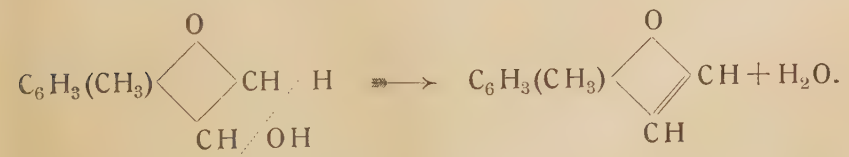
Dieses gab aber schon bei gelindem Erwärmen den Naphtobenzylalkohol.

[1]) Ber. XXI (1888), 257.

Da aber das Cumaranaminnitrit in Lösung erwärmt gleich zum Cumaron führte, ließ ich auf die möglichst abgekühlte wässerige Lösung, die auch noch etwas überschüssiges Nitrit enthielt, tropfenweise verdünnte Salzsäure einwirken. Dabei trat zunächst eine Trübung ein, und schließlich schwammen Oeltröpfchen in der wässerigen Flüssigkeit, die bei sorgfältiger Abkühlung wachsartig erstarrten. Sie bestehen aus einem Gemisch von 4-Methylcumaron und dem Salpetrigsäureester des 4-Methylcumaranols. Preßt man sie nämlich auf eisgekühlten Tonplatten ab, so wird das 4-Methylcumaron aufgesaugt, während der feste Ester zurückbleibt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden kann. Er hält sich jedoch nur ganz kurze Zeit und verschmiert bald, indem er in 4-Methylcumaron und salpetrige Säure zerfällt:



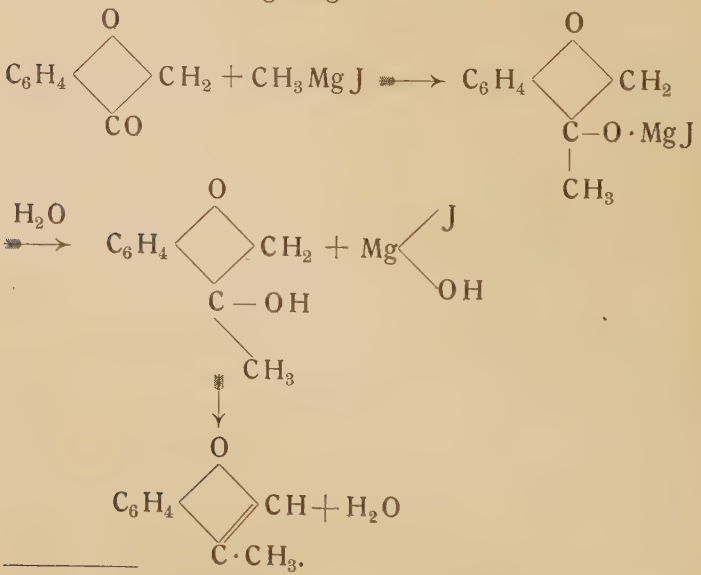
Auch dieser Ester löste sich in reinem Zustande farblos in Natronlauge, doch konnte beim raschen Uebersäuern und Ausäthern stets nur 4-Methylcumaron erhalten werden. Der sich zweifellos intermediär gebildete 4-Methylcumaranol spaltete also stets sofort Wasser ab:



Diese große Neigung des Cumaranols durch Wasserabspaltung im Cumaron überzugehen, mußte somit einen bequemen Weg liefern zur Darstellung von in 2 substituierten Cumaronen resp. 4-Methylcumaronen, indem man vom Cumaranon resp. dem 4-Methylcumaranon ausgehend nach der Grignardschen Reaktion[1]) die entsprechenden tertiären Alkohole darstellt und aus diesen Wasser abspaltet, was, wie Grignard beobachtet hat, schon leicht im Laufe der Reaktion eintreten kann, zumal bei einem Ueberschuß des Grignardschen Reagens[2]).

Als Grignardsches Reagens bezeichnet man kurzweg das Reaktionsprodukt zwischen der Haloidverbindung und dem Magnesium in absolut ätherischer Lösung.

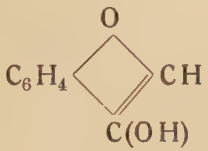
Man mußte also auf folgendem Wege zu substituierten Cumaronen gelangen:



[1]) C. 1901, II. 623.

[2]) Klages Ber. XXXV (1902), 2633.

Und in der Tat wurden auf diese Weise[1]) substituierte Cumarone erhalten, wenn auch in schlechten Ausbeuten. Denn trotz des großen Ueberschusses an angewandtem Grignardschen Reagens blieb weitaus der größte Teil des Cumaranons unangegriffen, was nicht anders zu erklären ist, als daß das Cumaranon auch in einer Pseudoform als Oxycumaron



zu reagieren vermag.

Robert Schiff[2]) ist es nun beim Acetessigester, der sich als ein Gemisch von Keto- und Enolformen

$$CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COO \cdot C_2H_5$$
$$\text{und } CH_3CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

erwiesen hat, möglich gewesen, zwei Reagentien zu finden, die in minimalen Mengen angewandt es ermöglichen

Enolformen in Ketoformen

und umgekehrt zu verwandeln. So fand er, daß Spuren von Piperidin die Enolformen ketisieren, Spuren von Natriumaethylat dagegen die Ketoformen enolisieren.

---

[1]) Siehe auch Julius Schmidt, Organische Magnesiumverbindungen, Sammlung chemischer Vorträge 1905, Band X; 1908 Band XIII; und Weyl, Methoden d. org. Chemie, II. Band, 9. Lieferung; Simonis, Metallorganische Verbindungen.

[2]) Ber. XXXI (1898), 601.

Da man nun das Oxycumaron ebenso gut als Enolform des Cumaranons auffassen kann, versuchte ich ebenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Piperidin zum Reaktionsprodukt ketisierend auf das Cumaranon einzuwirken und so die Einwirkung des Grignard schen Reagens auf dasselbe zu vervollständigen, leider aber ohne sichtbaren Erfolg.

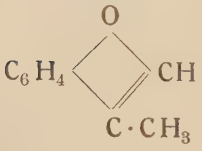
Neben unverändertem Cumaranon waren in dem Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Magnesiumbromphenol auf Cumaranon noch erhebliche Mengen Diphenyls enthalten, wie bei höheren Alkyljodiden resp. -bromiden die Reaktion nebenbei auch im Sinne der Wurtz-Fittig schen verläuft.

$$2\ C_6H_5Br + Mg = MgBr_2 + (C_6H_5)_2.$$

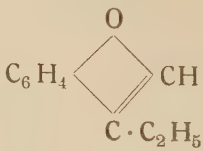
Alle diese Verunreinigungen wirkten bei den schlechten Ausbeuten außerordentlich störend und konnten nur schwierig entfernt werden.

Ich habe folgende substituierte Cumarone dargestellt und zwar vom Cumaranon ausgehend das

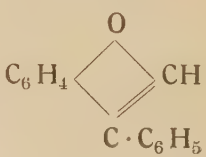
2-Methyl-Cumaron



2-Aethyl-Cumaron

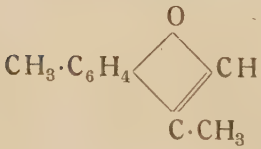


2-Phenyl-Cumaron

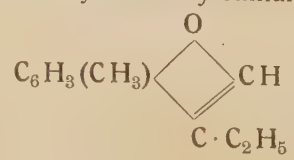


vom 4-Methylcumaranon ausgehend das

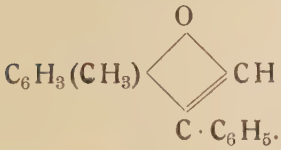
2-4-Dimethylcumaron



2-Aethyl-4-Methylcumaron



2-Phenyl-4-Methylcumaron



Verschiedene dieser substituierten Cumarone waren schon auf einem ganz anderen Wege dargestellt, entsprachen aber in allen ihren Eigenschaften voll und ganz den von mir aus dem Cumaranon resp. 4-Methylcumaranon hergestellten.

So hat Hantzsch[1]) aus β-Methylcumarilsäure durch rasches Erhitzen mit Kalk

das 2-Methylcumaron vom Siedepunkt 188°—189° dargestellt, und Stoermer[2]) dasselbe Methylcumaron vom Siedepunkt 193°—194° durch Eintragen von Phenoxylaceton

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$$

in kleinen Portionen in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure, Verdünnen der intensiv roten dicken Lösung mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Destillieren im Dampfstrom.

Der Siedepunkt des von mir aus dem Cumaranon und Magnesiummethyljodid erhaltenen 2-Methyl-

[1]) Ber. XIX (1886), 1290.

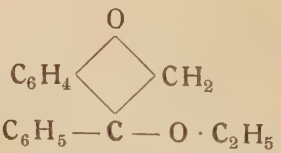
[2]) Ber. XXVIII (1895), 1253.

cumarons stimmte mit dem von Stoermer erhaltenen überein und liegt bei 193°—194°.

Ferner hat Hantzsch[1]) das 2,4-Dimethylcumaron durch trockene Destillation des Natriumsalzes der Dimethylcumaroncarbonsäure mit Kalk als eine bei 788 mm Druck bei 210° siedende Flüssigkeit dargestellt, und Stoermer[2]) das 2,4-, 2,5-, 2,6-Dimethylcumaron aus den entsprechenden Kresacetolen in der beim 2-Methylcumaron angegebenen Weise. Er erhielt auch für das 2,4-Dimethylcumaron einen etwas höheren Siedepunkt wie Hantzsch, nämlich 218°—220°, dem auch der des von mir aus dem 4-Methylcumaranon und Magnesiummethyljodid erhaltenen 2,4-Dimethylcumarons entsprach.

Von Aethylcumaronen hat Stoermer[3]) das 4-Aethylcumaron aus p-Aethylphenoxyacetol und das 6-Aethylcumaron aus o-Aethylphenoxyacetol dargestellt.

Ferner hat Stoermer[4]) das 2-Phenylcumaron dargestellt, indem er aus dem 2-Aethoxy-2-Phenylcumaran



durch gelindes Erhitzen Alkohol abspaltete. Ferner

---

[1]) Ber. XIX (1886), 1300.

[2]) Annal. d. Chemie 312, 288 (1900).

[3]) Annal. d. Chemie 312, 298—299 (1900).

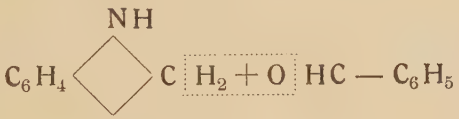
[4]) Ber. XXXVI (1903), 3992.

hat er es noch durch Reduktion von Oxydiphenylessigsäurelacton mittels Phosphortribromid erhalten[1]).

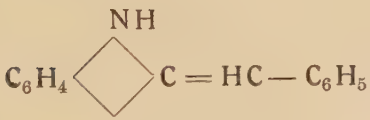
Den Eigenschaften dieses wegen seines Dimorphismus interessanten Körpers waren die des von mir aus dem Cumaranon und Magnesiumphenylbromid dargestellten 2-Phenylcumarons völlig analog.

Das Cumaranon liefert ferner wegen der in ihm enthaltenen CH_2-Gruppe mit Aldehyden Kondensationsprodukte, die vollkommen den sogenannten Indogeniden, den Verbindungen des Pseudoindoxyls mit Aldehyden entsprechen.

So bildet sich z. B. aus Pseudoindoxyl (a) und Benzaldehyd (b) Indogenid (c)

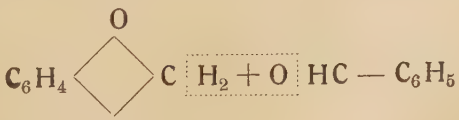


a. b.



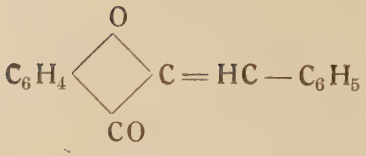
c.

analog aus Cumaranon (a) und Benzaldehyd (b) das Benzalcumaranon.



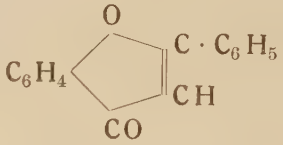
a. b.

[1]) Ber. XXXVI (1903), 4006.



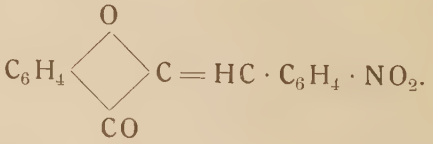
c.

Dieses Benzalcumaranon ist auch schon von Friedlaender und Neudoerfer[1]) hergestellt, nur haben es dieselben als Flavon



aufgefaßt.

Bartsch[2]) hat vom Cumaranon und den isomeren Methylcumaranonen die Benzal- und isomeren Oxybenzalverbindungen dargestellt. Atenstaedt[3]) aus Cumaranon und o-Nitrobenzaldehyd das o-Nitrobenzalcumaranon



Ferner versuchte er o-Amidobenzaldehyd mit Cumaranon nach Friedlaender[4]) mittels Natronlauge zu kondensieren, um dann zu einer Verbindung folgender Konstitution zu gelangen:

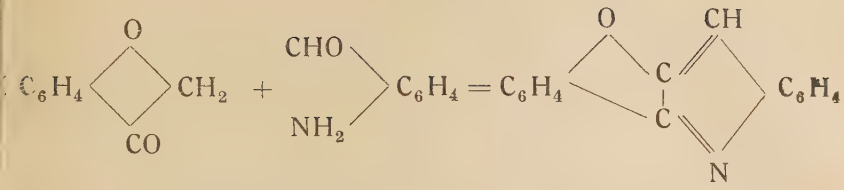
---

[1]) Ber. XXX (1897), 1079.

[2]) Inaugural-Dissert., Rostock 1900.

[3]) Inaugural-Dissert., Rostock 1902.

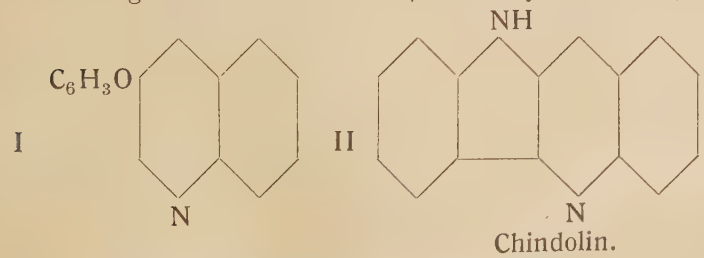
[4]) Ber. XV (1882), 2574; XVI (1883), 1833.



Dies gelang ihm jedoch nicht, wie es ihm auch nicht möglich war, auf Umwegen durch Reduktion des o-Nitrobenzalcumaranons mit Eisensulfat und Ammoniak sowie mit Zinn und Salzsäure den gewünschten Körper zu bekommen.

Ich machte nun einen weiteren Versuch, das o-Nitrobenzalcumaranon mittels Natriumhydrosulfit[1]) zu reduzieren, was ganz glatt gelang. Und zwar bildete sich das o-Amidobenzalcumaranon nur intermediär, indem die Amidogruppe mit der Ketongruppe des Cumaranons sofort unter Wasseraustritt in Reaktion trat. Das dadurch entstandene Ringsystem enthielt also einen Cumaronring an einen Chinolinring geschmiedet.

Demnach war zu erwarten, daß sich dieses neue Ringsystem wie ein substituiertes Chinolin verhalten würde. Man kann es auffassen als ein α, β-Cumaranchinolin, und wenn man sich die doppelte Bindung bei α aufgehoben denkt als ein β-Phenoxylchinolin: (I)



Chindolin.

[1]) Siehe Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band II, 2; Stoermer, Reduktion.

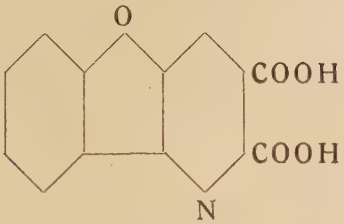
Die Verbindung könnte als Analogon des „Chindolins“ Cumarinolin (II) genannt werden.

Zunächst mußte der neue Körper als tertiäre Base gleich dem Chinolin und Pyridin Salze und Doppelsalze geben. Dabei zeigte es sich, daß sich das salzsaure Salz ganz so wie das von Friedlaender[1]) dargestellte salzsaure Salz des Phenylchinolins verhält, indem es in verdünnt salzsaurer Lösung schwer löslich ist und von Wasser partiell gespalten wird. Durch Versetzen der wässerigen salzsauren Lösung mit der berechneten Menge Platinchlorid resp. Goldchlorid erhielt ich aus salzsaurem Alkohol umkristallisiert wohlkristallisierte Salze. Ein Jodmethylat konnte ich trotz vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre nach den Angaben von Herrmann Decker[2]) nicht erhalten, wie dieser Autor überhaupt die Erfahrung machte, daß sich eine Anzahl von Chinolinderivaten mit Jodmethyl unter keinen Umständen verbindet und die Additionsfähigkeit für Jodalkyle ganz durch die Natur der Substituenten in den Chinolinen beschränkt ist.

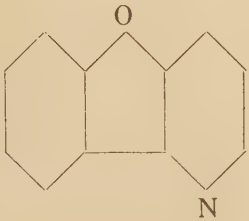
Interessant war es weiter zu beobachten, wie sich vorliegende Base gegen Oxydationsmittel verhält. Denn wie man Chinolin und im Benzolkern substituierte Chinoline mittels Kaliumpermanganat zur Pyridindicarbonsäure resp. Chinolinsäure oxydieren und über das Calciumsalz dieser Säure zum Pyridin gelangen

[1]) Ber. XVI (1883), 1836.
[2]) Ber. XXIV (1881), 690.

kann, so hoffte ich durch Oxydation der vorliegenden Base ebenfalls zu folgender Verbindung zu gelangen:



und aus dem Calciumsalz dieser Säure durch Kohlensäureabspaltung zu folgendem Körper:



Die von W. v. Miller[1]) gemachten Erfahrungen über Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten ließen hierbei ein faßbares Resultat sehr zweifelhaft erscheinen. Während, wie schon erwähnt, Chinolin und im Benzolkern substituierte Chinoline bei der Oxydation in wässeriger Flüssigkeit mit übermangansaurem Kali stets Sprengung des Benzolkerns zeigen, ist das Verhalten der im Pyridinkern substituierten Chinoline, als solches man vorliegende Base zweifellos auffassen muß, jedoch verschieden.

Und zwar bleibt nach den Beobachtungen von

[1]) Ber. XXIII (1890), 2252; XXIV (1891), 1900.

W. v. Miller die Widerstandsfähigkeit des Pyridinkerns erhalten, wenn sich der Substituent z. B. Methyl in γ-Stellung befindet.

So gibt z. B. Lepidin, γ-Methylchinolin nach Hoogewerff und van Dorp[1]) γ-Methylpyridin dicarbonsäure.

Ist jedoch Methyl oder Aethyl oder Phenyl in α-Stellung des Pyridinkerns, so wird dieser gesprengt, und der Benzolkern bleibt erhalten.

So gibt z. B. Chinaldin, α-Methylchinolin bei der Oxydation Acetanthranilsäure[2]).

Während nun Methyl in γ-Stellung den Benzolring, Methyl in α-Stellung den Pyridinkern schwächt, zeigte es sich, daß Methyl in β-Stellung beide Kerne derartig schwächte, daß bei der Oxydation weder ein Benzol- noch ein Pyridinabkömmling, sondern lediglich Oxalsäure und Kohlensäure neben Ammoniak erhalten wurde.

Ist nun neben einem Methyl in α-Stellung noch ein zweites Methyl in der β-Stellung benachbart, so bleibt, trotzdem β-Methyl allein auf beide Kerne schwächend einwirkt, der Benzolkern erhalten; ist aber das Methyl in γ-Stellung, so überwiegt die benzolschwächende Kraft des γ-Methyls, und der Benzolkern wird gespalten.

Nach diesen Beobachtungen würde dann bei einer Oxydation der Base, faßt man sie nun als α-, β-substituiertes oder nur als ein β-substituiertes Chinolin auf,

---

[1]) Ber. XVI (1883), 1382.

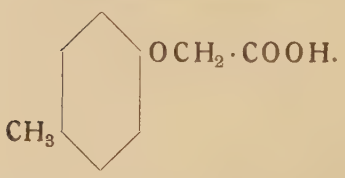
[2]) Ber. XV (1882), 3077.

stets der Pyridinkern zerstört, und man würde im ersteren Falle höchstens einen Benzolabkömmling fassen können, während im zweiten Falle der Körper vollständig verbrannt würde.

So konnte ich denn auch bei einem praktischen Versuche, den Körper zu oxydieren, kein faßbares Resultat erhalten, glaubte aber deutlich Ammoniakgeruch wahrzunehmen.

II. Experimenteller Teil.

p-Kresoxylessigsäure.

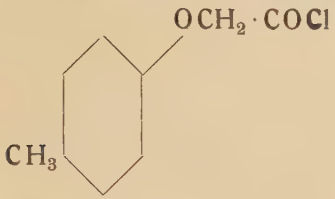


Dieselbe wurde nach der von Ogliaro und Cannone[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt. Am glattesten geht die Reaktion vor sich, wenn man je 100 g p-Kresol und Monochloressigsäure mit wenig Wasser versetzt und bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. In diese Lösung tropft man alsdann unter ständigem Umrühren eine solche von 85 g Aetznatron in ebensoviel Wasser, wobei unter lebhaftem Aufschäumen die Reaktion vor sich geht, bis schließlich das entstandene p-Kresoxylessigsaure Natrium zu einem festen weißen Kuchen erstarrt. Diesen löst man in Wasser und versetzt die erkaltete Lösung mit überschüssiger Salzsäure. Dabei fällt die p-Kresoxylessigsäure quantitativ in Form weißer Schuppen, die abgesaugt und durch

[1]) Ber. XXII (1889), Ref. 329.

Auswaschen von der anhaftenden Salzsäure befreit werden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Säure lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

Chlorid der Parakresoxylessigsäure



Zur Darstellung dieses Parakresoxylacetylchlorids wurde nach den Angaben von A. J. Vandevelde[1]) ein Gemisch von 80 g staubtrockener Parakresoxylessigsäure und 100 g Phosphorpentachlorid vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine lebhafte Reaktion eintrat und sich das Gemisch unter starker Salzsäureentwicklung verflüssigte. Die Reaktion geht dabei folgendermaßen vor sich:

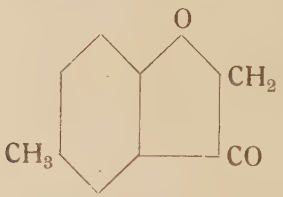
$$C_6H_3(CH_3)O \cdot CH_2COOH + PCl_5$$
$$= C_6H_3(CH_3)O \cdot CH_2COCl + POCl_3 + HCl.$$

Am besten nimmt man die Reaktion in einem Fraktionierkolben vor, den man mit einem Liebigschen Kühler verbindet und diesen wiederum mit einer Vakuumvorrichtung. Auf diese Weise wird das Salzsäuregas und das Phosphoroxydchlorid bei Wasserbadtemperatur leicht entfernt. Um das im Kolben zurückbleibende Chlorid rein zu erhalten, unterwirft man es

[1]) Chem. Zentralblatt 1898, I, 988.

der Vakuumdestillation. Zuerst läßt man aber das Säurechlorid zur Klärung längere Zeit absitzen und gießt es dann noch durch Glaswolle, um unveränderte Säure zurückzuhalten, die in Spuren vorhanden das Chlorid bei höherer Temperatur zu einer braunschwarzen Masse verharzt. Das Säurechlorid geht bei 20 mm Druck bei 135° als rein weiße Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einem Kristallkuchen aus langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 23° erstarrt. Es besitzt einen Brechen erregenden Geruch; Ausbeute fast quantitativ.

4-Methylcumaranon aus Parakresoxylessigsäure.



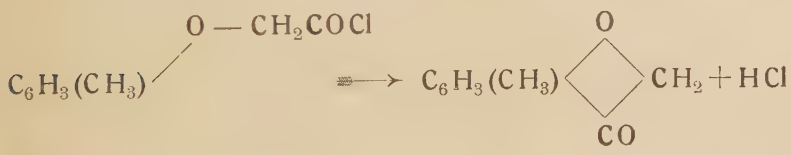
Es wurde nach dem bei der Darstellung von Cumaranon aus Phenoxylessigsäure und den isomeren Methylcumaranonen aus den entsprechenden Parakresoxylessigsäuren von Bartsch[1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

Während jedoch Bartsch das 4-Methylcumaranon als hellgelbes Oel beschreibt, erhielt ich es in Form weißer Nädelchen vom Schmelzpunkt 52°, die sich aber sonst genau so verhielten, wie das von Bartsch erhaltene ölige Produkt.

[1]) Inaugural-Dissert., Rostock 1900.

4-Methylcumaranon aus dem Chlorid der Parakresoxylessigsäure.

Nach der von dem Franzosen A. Verley[1]) mit besseren Ausbeuten umgemodelten Friedel-Crafts schen Synthese wurden 2 Mol. fein zerriebenes Aluminiumchlorid mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in ein durch Eis gekühltes absolut trockenes Gefäß gegeben, dasselbe evakuiert und dann tropfenweise unter Umschütteln 1 Mol. des Chlorids der Parakresoxylessigsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst zugegeben. Nach Verlauf von 2 Stunden wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und das durch intramolekulare Abspaltung von Salzsäure aus dem Parakresoxylacetylchlorid erhaltene 4-Methylcumaranon:

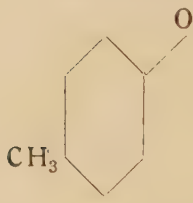


durch Wasserdampfdestillation rein gewonnen. Es bildet ebenfalls schöne weiße Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche und hat den Schmelzp. 52°. Verwendet man statt des Schwefelkohlenstoffs Benzol als Verdünnungsmittel, so erhält man das 4-Methylcumaranon gleich Bartsch als gelbes Oel, aber in Ausbeuten bis zu 15 %.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris III. 17, 906.

p-Kresolchloracetat.



Es wurden nach den Angaben von Fries und Fink[1]) 100 g p-Kresol mit 125 g Chloracetylchlorid 4 Stunden auf 130° erwärmt. Die Reaktion geht unter starker Salzsäureentwicklung vor sich:

$$C_6H_4(CH_3)O\ H + Cl\ OC \cdot CH_2Cl$$
$$= C_6H_4(CH_3)O \cdot CO \cdot CH_2Cl + HCl.$$

Das gebildete p-Kresolchloracetat wird der Vakuumdestillation unterworfen, wobei es unter 45 mm Druck bei 162° als farbloses Oel übergeht, das nach kurzem Stehen zu einem aus langen Nadeln bestehenden Kristallkuchen erstarrt, die bei 32° schmelzen.

Ausbeute fast quantitativ.

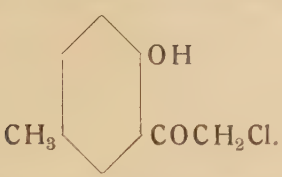
Phenolchloracetat.

Man erhält es in der gleichen Weise wie p-Kresolchloracetat, wenn man nach Fries und Pfaffendorf[2]) 200 g Phenol mit 250 g Chloracetylchlorid

[1]) Ber. XXXXI (1908), 4270.
[2]) Ber. XXXXI (1908), 4271.

5 Stunden auf 135° erhitzt und das Reaktionsgemisch dann im Vakuum fraktioniert destilliert. Hierbei geht bei 65 mm Druck der Hauptteil bei 155° über. Das Chloracetat schmilzt bei 43°.

2-Oxy-5-methyl-chloracetonphenon.



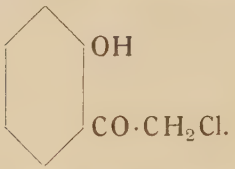
Man versetzt nach den Angaben von Fries und Fink[1]) 50 g p-Kresolchloracetat mit 100 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid und erhitzt das Gemisch 7 Stunden auf 120°—125°. Nach vollendeter Reaktion, die unter starker Salzsäureentwicklung und Rot- bis Rotbraunfärbung vor sich geht, versetzt man das Reaktionsprodukt mit Eisstückchen bis zur völligen Zersetzung des Aluminiumchlorids, wobei sich das 2-Oxy-5-methyl-chloracetonphenon als schwach gelb gefärbter Kristallbrei abscheidet, den man absaugt und direkt weiter verarbeiten kann. Ausbeute 94 g. Weitaus reiner erhält man das 2-Oxy-5-methylchloracetophenon, wenn man es zuerst mit überhitztem Wasserdampf übertreibt. Dabei geht es als gelbliches Oel über, das bald erstarrt.

Aus Benzin umkristallisiert, erhält man es in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Das 2-Oxy-5-methyl-chloracetophenon wirkt überaus tränenreizend.

---

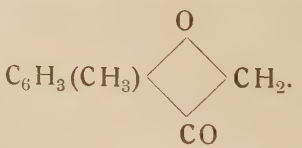
[1]) Ber. XXXXIII (1910), 214.

2-Oxy-ω-chloracetophenon.



Man erhält es nach den Angaben von Fries und Pfaffendorf[1]) in derselben Weise wie das 2-Oxy-5-Methyl-chloracetophenon, wenn man 100 g Phenolchloracetat mit 200 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid mischt und das Ganze 7 Stunden auf 120° erhitzt. Man zersetzt dann das Reaktionsprodukt ebenfalls mit Eisstückchen und unterwirft es der Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Das p-Oxy-chloracetophenon bleibt zurück, während die als Oel übergehende Orthoverbindung beim Erkalten erstarrt. Aus Benzin kristallisiert sie in fast weißen Nadeln, die bei 74° schmelzen. Ausbeute an o-Oxyacetophenon 30 %.

4-Methylcumaranon aus 2-Oxy-5-methylchloracetophenon

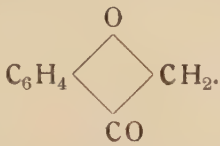


Man kocht eine Lösung von 20 g 2-Oxy-5-methyl-chloracetophenon in 200 ccm Alkohol mit 40 g Natriumacetat etwa ¼ Stunde auf dem Wasserbade. Dabei scheidet sich Kochsalz ab und gleichzeitig färbt sich die Lösung rot. Beim Versetzen derselben mit Eisstückchen und Wasser fällt das 4-Methylcumaranon

[1]) Ber. XXXXIII (1910), 214.

als gelber flockiger Niederschlag aus, den man nach längerem Stehen absaugt und dann am besten noch mit Wasserdämpfen übertreibt, wobei man das 4-Methylcumaranon am reinsten erhält. Aus Benzin umkristallisiert, erhält man es dann in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 52°. Ausbeute 60 %.

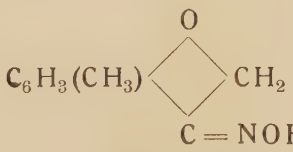
Cumaranon aus 2-Oxy-chloracetophenon



Man erhält es in derselben Weise wie das 4-Methylcumaranon, wenn man statt des 2-Oxy-5-methylchloracetophenons das 2-Oxychloracetophenon in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat kocht und die Lösung des Cumaranons am besten mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt.

Mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus Benzin umkristallisiert, erhält man das Cumaranon vom Schmelzpunkt 102°. (Friedlaender und Neuendoerfer 97°; Stoermer und Bartsch 101°—102°.)

Oxim des 4-Methylcumaranons.

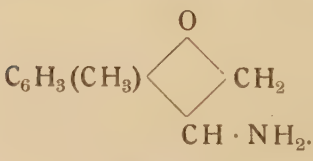


Man löst nach den Angaben von Bartsch[1]) 1 Mol. Methylcumaranon in etwas Alkohol und kocht

[1]) Inaugural-Dissert., Rostock 1900.

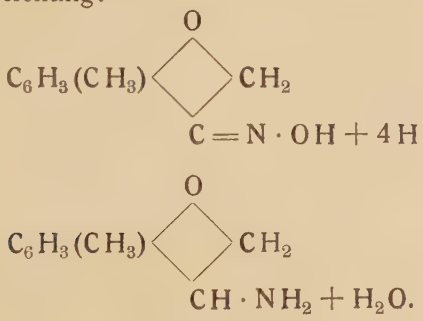
diese Lösung etwa eine Stunde lang mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (erhalten durch Neutralisieren von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumcarbonat). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Oxim in schönen schwach gelbgefärbten Nädelchen ab. Schmelzp. 144°—145°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Bartsch gefundenen überein.

4-Methyl-2-amidocumaran.



Man löst 15 g 4-Methylcumaranonoxim in 150 ccm absolutem Alkohol, setzt 20 g Eisessig zu und trägt dann unter Umschütteln in die Mischung allmählich etwa 500 g 2½ % Natriumamalgam und weiter soviel Eisessig, daß die Flüssigkeit stets sauer ist. Uebersteigt die durch die Reaktion eintretende Temperatur 50°, so kühlt man das Gefäß etwas ab. Ist sämtliches Amalgam zersetzt, so trennt man das Reaktionsprodukt vom abgeschiedenen Quecksilber und gießt es in Wasser, wobei sich unverändertes Oxim abscheidet. Dieses wird ausgeäthert und die farblose klare Lösung unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann die in Lösung befindliche freie Base ebenfalls ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mittels Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vakuum abdestilliert.

Hierbei hinterbleibt die Base als gelblich gefärbtes Oel. Zur Reindarstellung wird auch sie der Vakuumdestillation unterworfen, wo sie bei 25 mm Druck zwischen 112°—115° als klares, farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel übergeht, das bei längerem Aufbewahren leicht eine gelbe Farbe annimmt. Die Base hat einen eigentümlichen, nur schwachen Geruch und zieht an der Luft begierig Kohlensäure an, in das feste, weiße Carbonat übergehend. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und entsteht aus dem Oxim nach folgender Gleichung:

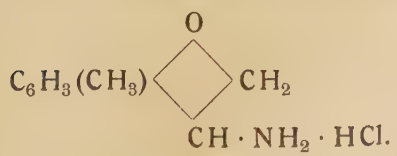


Stickstoffbestimmung:

0,2310 g Substanz gaben bei 750 mm Druck und 16° C. 19 ccm N.

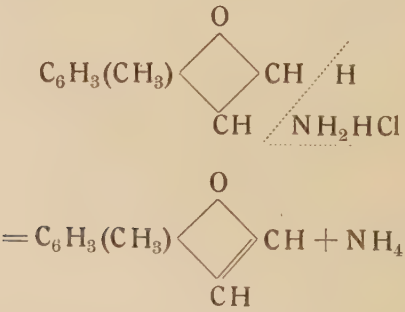
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,39 %	9,42 %.

Salzsaures 4-Methyl-2-amidocumaran.



Es wird erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung des 4-Methyl-2-amidocumarans. Das salzsaure Salz fällt hierbei als voluminöser weißer Niederschlag aus und kann durch Umkristallisieren aus möglichst absolutem salzsaurem Alkohol in weißen derben Nadeln erhalten werden. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung bei 230°.

Bei der trockenen Destillation erhält man 4-Methylcumaron und Chlorammonium nach folgender Gleichung:

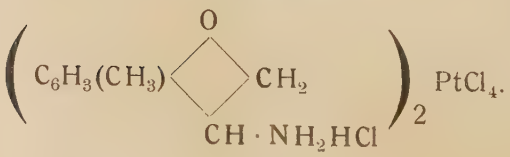


Chlorbestimmung:

0,2120 g Substanz gaben 0,1644 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,13 %	19,22 %

Das Platinsalz.



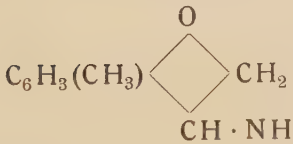
Zur Gewinnung des Platindoppelsalzes wurden 0,5 g salzsaures Salz der Base in wenig Wasser gelöst und mit einer solchen von 0,5 g Platinchlorid versetzt. Beim Eindunsten der Lösung erhielt man es in Form von derben, gelbroten Kristallen, die sich bei 225° dunkelbraun färbten und bei 300° noch nicht schmolzen.

Platinbestimmung:

0,1332 g Substanz hinterließen nach wiederholtem Glühen 0,0366 g Platin.

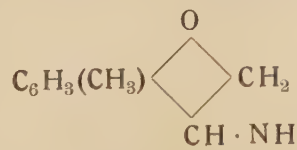
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 27,53 %	27,48 %.

Das Goldsalz.



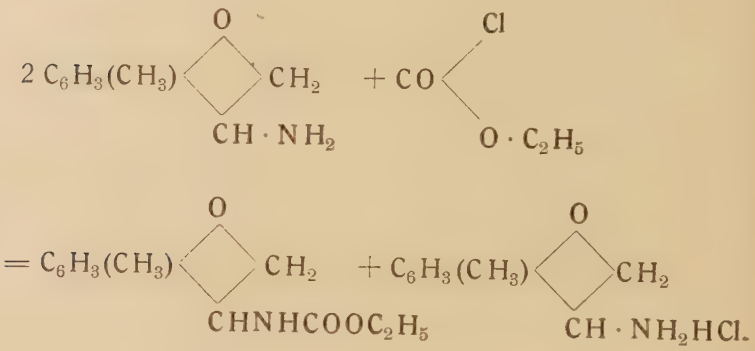
Bei Versuchen, auf dieselbe Weise das Goldsalz darzustellen, wurde das $AuCl_3$ zum größten Teile reduziert.

4-Methyl-2-urethylcumaran.



Wie man durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester das Aethylurethan erhält, so

mußte man aus 4-Methyl-2-cumaranamin und Chlorkohlensäureester das 4-Methyl-2-urethylcumaran erhalten:



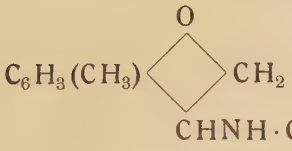
Es wurden daher 1 g 4-Methyl-2-cumaranamin in absolutem Aether gelöst und mit 0,4 g Chlorkohlensäureester versetzt. Hierbei schied sich das nebenbei entstehende salzsaure Salz als weißer Niederschlag aus und wurde durch Abfiltrieren entfernt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb das Urethan, das durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Form langer weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 93° erhalten wurde. Das Urethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Stickstoffbestimmung:

0,2042 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 18° C. 11,50 ccm N.

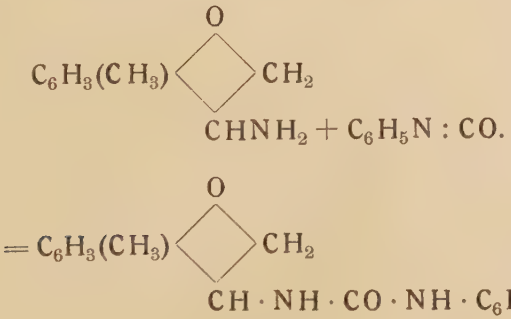
Berechnet:	Gefunden:
N = 6,33 %	6,49 %.

4-Methylcumaranylphenylharnstoff.



Zur Darstellung des Harnstoffs wurden 1 g 4-Methyl-2-cumaranamin in absolutem Aether gelöst und eine Lösung von 0,8 g Phenylcyanat in Aether hinzugefügt. Dabei schied sich der Körper sofort als weißer Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde er in schönen weißen Nadeln erhalten, die bei 235° noch nicht schmolzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Seine Entstehung geht nach folgender Formel vor sich:



Stickstoffbestimmung:

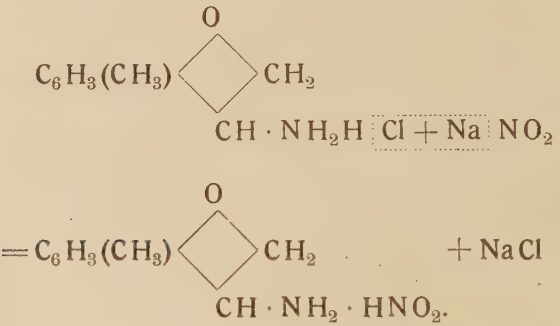
0,1912 g Substanz gaben bei 768 mm Druck und 20° C. 17,7 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,44 %	10,70 %.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Cumaranols erhielt man das

Nitrit des 4-Methyl-2-cumaranamins,

indem man auf eine Lösung der salzsauren Base 1 : 10 eine konzentrierte Natriumnitritlösung einwirken ließ, wobei sich das Nitrit, nach folgender Gleichung entstanden, ausschied:



Es verhält sich ganz ähnlich wie das salzsaure Salz, ist aber wenig beständig, indem es sich unter Zersetzung braun färbt. Schmelzpunkt 130°.

Stickstoffbestimmung:

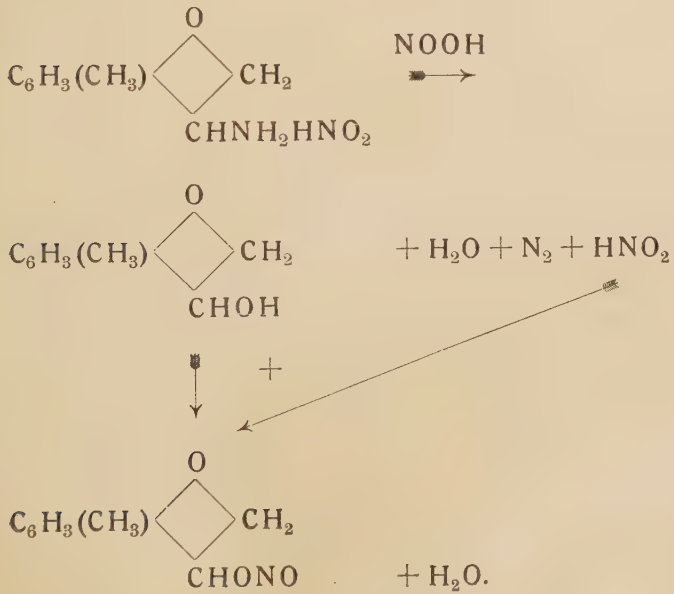
0,2003 g Substanz gaben bei 754 mm Druck und 18° C. 25,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,29 %	14,50 %.

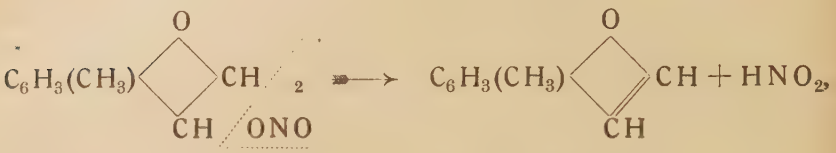
Salpetrigsäureester des 4-Methyl-2-cumaranols.

Läßt man auf das salzsaure oder salpetrigsaure Amin in wässeriger Lösung salpetrige Säure (aus Natrium-

nitrit und verdünnter Salzsäure) einwirken, so scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung ein gelbes Oel aus, das bei sehr guter Abkühlung des Gefäßes wachsartig erstarrt. Preßt man diese wachsartigen Klümpchen auf eisgekühlte Tonplatten ab, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Salpetrigsäureester in hübschen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 72° liefert. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das salzsaure resp. salpetrigsaure Amin bildet sich also, wie zu erwarten, zuerst der Alkohol, das Cumaranol, das jedoch unter Wasserabspaltung sofort Cumaron gibt, bei Eiskühlung aber zum Teil mit überschüssiger salpetriger Säure den Ester bildet.



Der Salpetrigsäureester ist sehr unbeständig und verschmiert schon nach kurzer Zeit unter Bildung von Cumaron und salpetriger Säure:



wie auch alle Versuche, diesen Ester zu verseifen und den Alkohol zu fassen, scheiterten, indem man stets als Endprodukt das 4-Methylcumaron erhielt. Dieses wurde als Pikrat vom Schmelzp. 73° identifiziert[1]).

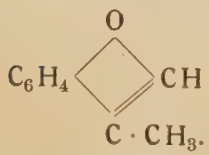
Stickstoff- und Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1520 g Substanz gaben bei 754 mm Druck und 16° C. 10,5 ccm N.

0,2254 g Substanz gaben 0,5001 g CO_2 und 0,1044 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,33 %	60,52 %
H = 5,03 %	5,15 %
N = 7,82 %	8,02 %.

2-Methylcumaron.



[1]) Stoermer, Annal. d. Chem. 312, 279.

Man läßt zunächst 14,2 g Methyljodid auf 2,4 g metallisches Magnesium in Bandform bei Gegenwart von 50 ccm absolutem Aether einwirken und erwärmt, nachdem die Hauptreaktion vorübergegangen ist, noch solange auf dem Wasserbade, bis alles Magnesium in Reaktion gegangen ist. Sodann läßt man auf diese eisgekühlte ätherische Lösung des Methylmagnesiumjodids eine absolut ätherische Lösung von 5 g Cumaranon zutropfen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine Abscheidung, die sich aber beim Schütteln des Kolbens wieder löst. Ist alles Cumaranon zugetropft, so wird noch 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann der überschüssige Aether abdestilliert. Der Rückstand wird sodann mit Eisstückchen und salzsäurehaltigem Wasser versetzt und solange geschüttelt bis alles Methan, herrührend vom überschüssig angewandten Grignardschen Reagens, entwichen ist und alles Magnesium in Lösung gegangen ist. Hierauf äthert man aus, wobei das entstandene Methylcumaron und unverändertes Cumaranon in Lösung geht. Diese dunstet man ein und versetzt den Rückstand mit Natronlauge, wobei unverändertes Cumaranon größtenteils unter Tiefrotfärbung in Lösung geht. Das von der Natronlauge nicht veränderte 2-Methylcumaron wird dann neuerdings ausgeäthert, die ätherische Lösung einigemale mit Wasser nachgewaschen, dann über trockenem Natriumsulfat entwässert und der Aether schließlich im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand, der dann nur noch mit wenig Cumaranon verunreinigtes Methylcumaron enthält, wird ebenfalls im Vakuum

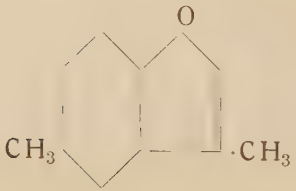
destilliert oder bei normalem Druck, wo das 2-Methylcumaron zwischen 193°—194° als farblose und anhaftend riechende Flüssigkeit übergeht, die sich nach längerem Aufbewahren etwas gelblich färbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön rotgelber Farbe, die beim Erwärmen bordeauxrot und nach Zusatz von wenig Wasser schwach violett wird. Mit mehr Wasser tritt Entfärbung ein.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,3024 g Substanz gaben 0,9104 g CO_2 und 0,1697 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81 %	82,11 %
H = 6,06 %	6,24 %.

2,4-Dimethylcumaron



erhält man auf dieselbe Weise, wenn man an Stelle des Cumaranons das 4-Methylcumaranon mit dem Methylmagnesiumjodid in Reaktion bringt. Es ist ebenfalls eine ursprünglich farblose Flüssigkeit von langanhaf-

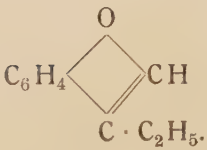
tendem und intensivem Geruch und vom Siedepunkt 218°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es zuerst orangerote Färbung, die beim Erwärmen in ein dunkles Weinrot mit einem Stich ins Violette übergeht.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2772 g Substanz gaben 0,8340 g CO_2 und 0,1746 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19 %	82,06 %
H = 6,85 %	7,00 %.

2-Aethylcumaron.



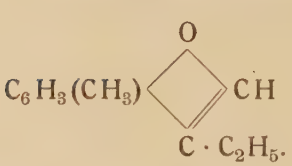
Man erhält dies unter denselben Bedingungen wie das 2-Methylcumaron, wenn man Aethylmagnesiumbromid (aus 10,9 g Bromaethyl und 2,4 g Magnesium) auf 5 g Cumaranon einwirken läßt. Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von intensivem und angenehmem Geruch vom Siedepunkt 212°. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es karmoisinrot mit grüner Fluoreszens und nimmt beim Erwärmen eine kirschrote bis rotblaue Färbung an.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2101 g Substanz gaben 0,6394 g CO_2 und 0,1316 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19 %	83,00 %
H = 6,85 %	6,96 %.

2-Aethyl-4-methylcumaron.



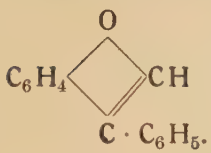
Es entsteht auf dieselbe Weise wie das 2-Aethylcumaron, wenn man statt des Cumaranons das 4-Methylcumaranon mit Aethylmagnesiumbromid in Reaktion bringt. Es bildet ebenfalls eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit von intensivem und angenehmem und sehr anhaftendem Geruch und dem Siedep. 231°—233°. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich ganz ähnlich wie das 2-Aethylcumaron.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3212 g Substanz gaben 0,9729 g CO_2 und 0,2225 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,50 %	82,61 %
H = 7,50 %	7,70 %.

2-Phenylcumaron.



Man erhält es in der bekannten Weise, wenn man Magnesiumjodbenzol (aus 20,4 g Jodbenzol und 2,4 g Magnesium) auf 5 g Cumaranon einwirken läßt.

Nebenbei entsteht bei der Einwirkung von Magnesium auf Jodbenzol nach der Wurtz-Fittigschen Reaktion eine nicht unbedeutende Menge von Diphenyl, das sehr störend wirkt und nur durch wiederholte fraktionierte Destillation schließlich entfernt werden kann. Das 2-Phenylcumaron bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem Stich ins Gelbliche und schwachem, süßlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt zwischen 316°—317°. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt der Körper langsam zu einer weißen strahlig kristallinischen Masse, die bei 12°—13° schmilzt, und unter Umständen in eine hochschmelzende rhombische Modifikation vom Schmelzpunkt 42° übergeht. Ich erhielt diese Form in sehr hübsch ausgeprägten Kristallen, indem ich die ölige Form mit einem Kriställchen der von Stoermer[1]) aus dem Aethoxy-2-phenyl-cumaran erhaltenen festen Form impfte. Destilliert man diese feste Form, so geht sie stets in die ölige über.

[1]) Ber. XXXVI (1903), 3992.

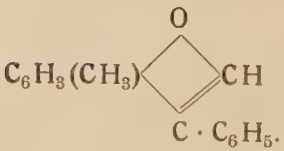
Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt orangerote Färbung, die bald in olivgrün mit grüner Fluoreszens übergeht, beim Erwärmen einer rotblauen Farbe mit blauer Fluoreszens Platz macht und im durchfallenden Licht rosarot aussieht.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,3130 g Substanz gaben 0,9968 g CO_2 und 0,1493 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,86 %	86,6 %
H = 5,30 %	5,15 %.

2-Phenyl-4-methylcumaron.



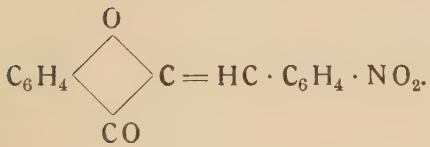
Läßt man statt Cumaranon das 4-Methylcumaranon auf das Magnesiumjodbenzol einwirken, so erhält man das 2-Phenyl-4-methylcumaron als farbloses Oel mit einem Stich ins Gelbliche und ebenfalls süßlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 330°. In einer Kältemischung erstarrt es nur wachsartig und trübt sich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich ganz ähnlich wie das 2-Phenylcumaron.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2844 g Substanz gaben 0,9037 g CO_2 und 0,1510 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,54 %	86,66 %
H = 5,77 %	5,90 %.

o-Nitrobenzalcumaranon.



Nach den Angaben von Atenstaedt[1]) werden gleiche Moleküle Cumaranon und o-Nitrobenzaldehyd in Alkohol gelöst und unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure in einem Kolben mit Rückflußkühler solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das o-Nitrobenzalcumaranon in fein verfilzten orangegelben Nadeln ausscheidet. Man läßt sodann die Lösung erkalten und saugt die ausgeschiedene Verbindung ab. Man kann sie nochmals aus heißem Alkohol umkristallisieren, in dem sie schwer löslich ist. Das o-Nitrobenzalcumaranon schmilzt bei 195°—196°. Der Schmelzpunkt entspricht dem von Atenstaedt angegebenen.

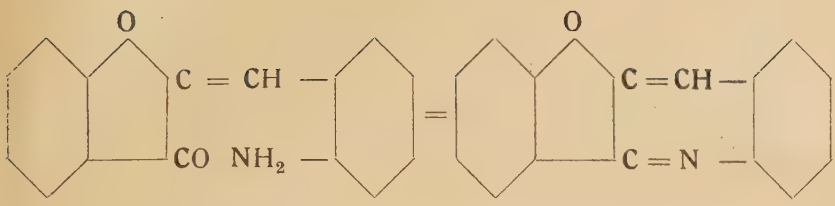
---

[1]) Inaugural-Dissert., Rostock 1902.

Reduktion des o-Nitrobenzalcumaranons.

Die Reduktion vollzieht sich glatt, wenn man 5 g o-Nitrobenzalcumaranon mit 20 ccm Alkohol übergießt und diesen unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Hierauf gibt man unter Erwärmen und Umschütteln in kleinen Zwischenräumen eine wässerige Anschüttelung von Natriumhydrosulfit. Dabei löst sich zuerst das o-Nitrobenzalcumaranon unter Tiefrotfärbung und heftigem Aufschäumen der Flüssigkeit. Doch verschwindet die Rotfärbung immer mehr und macht einer Gelbfärbung Platz. Ist diese eingetreten, so ist die Nitroverbindung vollständig reduziert, und es scheidet sich auf Zusatz von Wasser zur gelbgefärbten Lösung das Reduktionsprodukt gelblichweiß und voluminös aus. Nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit saugt man es ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und kristallisiert es wiederholt aus absolutem Alkohol um. Man erhält dann derbe, hübsch ausgebildete Kristalle, die einen Stich ins Gelbliche besitzen und bei 155° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Wie die Analyse ergab, ist die durch die Reduktion der Nitrogruppe entstandene Amidogruppe mit der Ketongruppe des Cumaranons unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten, wodurch Ringschluß eingetreten ist und nachfolgende Verbindung entstanden ist:



Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung:

0,2102 g Substanz gaben 0,6328 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

0,3070 g Substanz gaben bei 748 mm Druck und 15° C. 17,7 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19 %	82,11 %
H = 4,11 %	4,25 %
N = 6,39 %	6,63 %.

Salzsaures Salz.

$C_{15}H_9ON \cdot HCl$.

Das salzsaure Salz erhält man entweder durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der freien Base, wobei es gelblich voluminös sich abscheidet oder durch Auflösen des in Wasser suspendierten rohen Reduktionsprodukts durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure, Abfiltrieren der salzsauren Lösung von Verunreinigungen und Zusatz von überschüssiger Salzsäure. Hierdurch fällt das salzsaure Salz aus, da es in stark salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich ist. Durch wiederholtes

Umkristallisieren aus angesäuertem absolutem Alkohol erhält man es in Form derber gelber Nadeln vom Schmelzp. 245°. Beim Kochen mit Wasser wird es partiell gespalten.

Chlorbestimmung.

0,2745 g Substanz gaben 0,1481 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,89 %	13,73 %.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine salzsaure wässerige Lösung der Base mit der berechneten Menge Platinshloridlösung 1 : 10, so fällt das in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz aus, das man durch Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in feinen rotgelben Nädelchen erhält, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Platinbestimmung:

0,1876 g Substanz gaben nach wiederholtem Glühen 0,0429 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,97 %	22,88 %.

Goldsalz.

$C_{15}H_9ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Man erhält es ebenso wie das Platindoppelsalz, wenn man die salzsaure wässerige Lösung der Base

mit der berechneten Menge Goldchloridlösung 1:10 versetzt, wobei das Goldsalz ausfällt. Aus salzsäurehaltigem Alkohol kristallisiert er in herrlichen goldgelben Nadeln, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2632 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 17° C. 6,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,5 %	2,72 %.

Jodmethylat.

$C_{15}H_9ON \cdot JCH_3$.

Da das Jodmethyl nicht ohne weiteres mit der Base in Reaktion trat, wurde versucht, es nach den Angaben von H. Decker[1]) in Reaktion zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden molekulare Mengen der freien Base in etwas Aether gelöst und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Aber trotzdem erhielt man unverändertes Jodmethyl und unveränderte Base zurück.

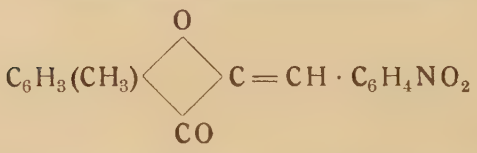
Versuch die Base zu oxydieren.

5 g der freien Base wurden in 500 ccm Wasser suspendiert und portionsweise solange 4 % Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis selbst nach zwölfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln keine Entfärbung mehr eintrat. Die

[1]) Ber. XXIV (1881), 690 u. 1984.

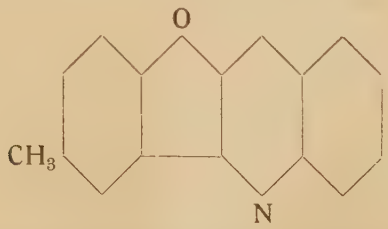
alkalische Lösung wurde dann unter gleichzeitiger Entfärbung des überschüssigen Kaliumpermanganats mit schwefliger Säure schwach angesäuert und dann zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Der Trockenrückstand wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen, der jedoch beim Verdunsten keinen Rückstand hinterließ. Die Base mußte demnach vollständig verbrannt sein.

4-Methyl-o-nitrobenzalcumaranon



wurde entsprechend dem o-Nitrobenzalcumaranon erhalten, indem man statt des Cumaranons das 4-Methylcumaranon mit dem o-Nitrobenzaldehyd in Reaktion bringt.

Es bildet schöne rote Nadeln vom Schmelzp. 156°. Bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit gibt es die im linksseitigen Benzolkern in Stellung 4 durch eine Methylgruppe substituierte Base:



und bildet aus Alkohol umkristallisiert schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung:

0,2947 g Substanz gaben 0,8886 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

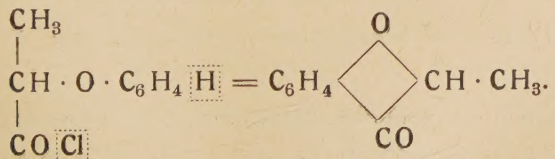
0,1897 g Substanz gaben bei 748 mm Druck und 17° C. 10,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,4 %	82,23 %
H = 4,7 %	4,74 %
N = 6,00 %	6,26 %.

Das salzsaure Salz bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 220°, das Platindoppelsalz rotgelbe Kriställchen, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Anhang.

In derselben Weise wie Atenstaedt[1]) aus dem Phenoxylessigsäurechlorid durch intramolekulare Salzsäureabspaltung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel des Cumaranon in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhielt, so versuchte er auf dieselbe Weise das 1-Methylcumaranon aus dem Phenoxylpropionssäurechlorid zu erhalten:



[1]) Inaugural-Dissert., Rostock 1902.

Er erhielt hierbei ein zitronengelbes leicht bewegliches Oel, das bei 40 mm Druck zwischen 163°—165° überging.

Da Atenstaedt bei diesem Versuche Benzol als Lösungsmittel angewandt hatte, hoffte ich den Körper bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel kristallinisch zu erhalten. Aber auch hierbei erhielt ich einen Körper von denselben Eigenschaften wie Atenstaedt; auch konnte ich ebenso wenig ein Oxim und Hydrazon erhalten.

Jedoch war mir bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes der intensive Phenolgeruch des wässerigen Destillates aufgefallen und konnte das Phenol auch sehr leicht als Tribromphenol hieraus identifiziert werden. Es mußte also zum mindesten ein großer Teil des Phenolpropionssäurechlorids unter Bildung von Phenol gespalten worden sein.

Da auch das bei 40 mm Druck zwischen 163°—165° übergehenden von Atenstaedt als 1-Methylcumaranon bezeichnete Oel noch immer Phenolgeruch zeigte, und das ganze Verhalten des Körpers ein substituiertes Cumaranon sehr zweifelhaft erscheinen ließ, unterwarf ich den Körper nochmals einer

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2455 g Substanz gaben 0,7905 g CO_2 und 0,1609 g H_2O.

Berechnet auf 1-Methylcumaranon:	Gefunden:
C = 72,97 %	87,83 %
H = 5,41 %	7,28 %.

Dies Resultat läßt keinen Zweifel darüber, daß das Oel nicht 1-Methylcumaranon sein kann. Jedenfalls handelt es sich um ein Gemisch von mehreren Spaltungs- und Reaktionsprodukten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr. S t o e r m e r angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S t o e r m e r auch an dieser Stelle für das mir entgegengebrachte Interesse und für die mir erteilten wertvollen Ratschläge aufrichtig zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Barthelmes, kath. Konfession, wurde am 17. November 1884 zu Wolfratshausen im Isartal als Sohn des verstorbenen Apothekenbesitzers Theodor Barthelmes geboren. Ich besuchte das Kgl. humanistische Gymnasium in Landshut (Niederbayern) und bezog im Wintersemester 1905 die Universität zu Rostock in Mecklenburg. Dortselbst bestand ich im Wintersemester 1907 die pharmazeutische Staatsprüfung, Ende des Sommersemesters 1909 das chemische Verbandsexamen und war von da ab mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt. Im Wintersemester 1910 bestand ich noch die Staatsprüfung für Nahrungsmittelchemiker und am 17. Juni 1911 das Doktorexamen.